

# METHOD OF MANUFACTURING GALLIUM NITRIDE LAYER

**Publication number:** JP2002184701

**Publication date:** 2002-06-28

**Inventor:** SAKAI SHIRO

**Applicant:** SAKAI SHIRO; TOKUSHIMA SANSEI CO LTD

**Classification:**

- international: **C23C14/00; C23C14/06; H01L21/205; H01L21/302; H01L21/3065; C23C14/00; C23C14/00; C23C14/06; H01L21/02; C23C14/00; (IPC1-7): H01L21/205; C23C14/00; C23C14/06; H01L21/3065**

- european:

**Application number:** JP20000378471 20001213

**Priority number(s):** JP20000378471 20001213

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002184701

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the clogging of a barrier between a raw material and a substrate when a thick GaN film is formed on the substrate by sublimating the raw material. **SOLUTION:** The substrate 2 and raw material 4 are arranged in a reaction chamber 1 and the reaction between a source gas and the raw material 4 is adjusted by providing the barrier 5. Then a GaN crystal is grown on the substrate 2 by sublimating the raw material 4 with a heater. During the growth of the GaN crystal, a solid material formed in the barrier 5 is etched off by supplying an etching gas, such as a hydrogen gas, etc., instead of the source gas.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-184701  
(P2002-184701A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00	B 5 F 0 0 4
	14/06		A 5 F 0 4 5
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	N

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-378471(P2000-378471)

(22) 出願日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)

(71) 出願人 591080069

酒井 士郎

徳島県徳島市八万町中津浦174 - 4

(71) 出願人 500570210

徳島酸素工業株式会社

徳島県徳島市北山宮一丁目8番74号

(72) 発明者 酒井 士郎

徳島県徳島市八万町中津浦174 - 4

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

Fターム(参考) 4K029 BA58 BC07 BD00 DA09

5F004 AA15 BD04 CA01 DA24 DA29

DB19 EA34

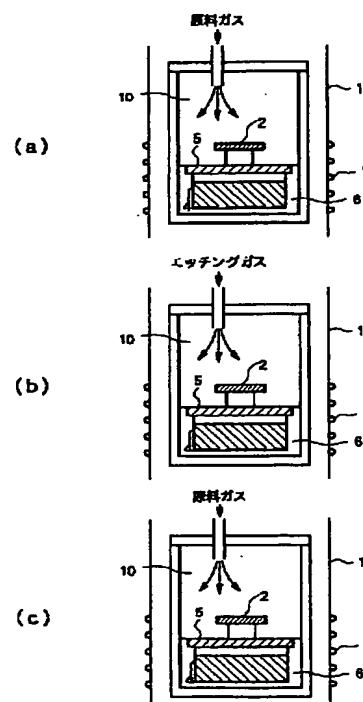
5F045 AB14 AC13 BB09 HA03

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム層の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 原料を昇華させて基板上にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>厚膜を形成する際に、原料と基板間の障壁の目詰まりを防止する。

【解決手段】 反応容器1内に基板2及び原料4を配置し、障壁5を設けて原料ガスと原料4との反応を調整する。ヒータで原料を昇華させ、基板2上にGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>結晶を成長させる。Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>成長中に原料ガスの代わりに水素ガス等のエッチングガスを供給し、障壁5内に形成された固体をエッチング除去する。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料を昇華させて原料ガス存在下において加熱基板上に窒化ガリウム層を成長させる方法であって、

前記成長の間にエッチングガスを供給することを特徴とする窒化ガリウム層の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法において、前記エッチングガスは、水素ガスを含むことを特徴とする窒化ガリウム層の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の方法において、前記エッチングガスは、塩化水素ガスを含むことを特徴とする窒化ガリウム層の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の方法において、前記エッチングガスは、窒素ガスを含むことを特徴とする窒化ガリウム層の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原料を昇華させて基板上に窒化ガリウム(GaN)層を成長させる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、GaN系半導体素子は発光素子として広く用いられている。GaN結晶を基板上に形成する技術としては、MOCVD法の他、アンモニアなどの原料ガス雰囲気下でGaを含む原料を昇華させ、加熱した基板上で昇華した原料と原料ガスとを反応させてGaNを成長させる方法が知られている。

【0003】図3には、特開2000-233993号公報に開示されたGaN結晶の製造方法(以下、DSM(Direct Synthesis Method)と称する)で用いられる装置構成が示されている。反応容器1内に基板2及び原料4を対向配置し、原料ガスを導入して基板2と原料( $\text{GaN}_x\text{Hy}$ :  $x$ 、 $y$ は正の実数)をヒータ7で加熱して原料を昇華させ、原料ガスと反応させて基板2上にGaN結晶を成長させている。なお、基板2と原料4との間の障壁5は、原料ガスが原料4に到達する割合を制限しており、原料4の表面で生成される揮発性結晶成長種( $\text{GaN}_x\text{Hy}$ :  $x$ 、 $y$ は正の実数)の生成割合を決定する機能を有している。障壁5のガス透過率は、結晶成長種の生成割合と蒸発割合が釣り合うように決定されており、原料4は常に同じ状態を保つことができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法では、結晶成長種( $\text{GaN}_x\text{Hy}$ )が障壁5を通過する際に、障壁5の中で原料ガス(アンモニア)と反応して障壁5内にGaNを含む固体が形成されてしまい、この固体により障壁5内のガス透過率を変化させてしまう問題があった。一般に、上記のDSMではその成長速度は約10~100ミクロン/時間であり、数百ミクロン厚のGaN層を成長させるためには数時間の成長を要

することになる。したがって、上述したようにガス透過率が変化(減少)すると、成長時間内において成長速度が低下し、結果として所望のGaN層を得るまで長時間を要する、あるいはGaNの厚膜が得られない問題があった。

【0005】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みなされたものであり、その目的は、GaNの厚膜を短時間に形成することができる方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、原料を昇華させて原料ガス存在下において加熱基板上にGaN層を成長させる方法であって、前記成長の間にエッチングガスを供給することを特徴とする。GaN層の成長中にエッチングガスを供給することで反応容器内に形成された不要な固体、例えばGaNH等を除去することができ、不要な固体が基板と原料間に形成されている場合でも、これを除去してGaN層成長を助長することができる。本発明の1実施態様では、基板と原料間に障壁が設けられ、この障壁内に形成される不要な固体をエッチングガスで除去することができる。エッチングガスはGaN層の成長中に供給されるが、原料ガスを中断してエッチングガスを供給することもでき、あるいは原料ガスとともにエッチングガスを供給することもできる。

【0007】エッチングガスとしては、原料と原料ガスとの反応により生じる、GaN結晶以外の固体、例えばGaNH、GaNHC等を選択的にエッチングするガスであればよく、例えば、水素ガス、塩化水素ガス、あるいは窒素ガスを含むガスとすることができる。なお、選択的にエッチングとは、GaN結晶に比べて他の固体のエッチング速度が大きいことを意味する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づき本発明の実施形態について説明する。

【0009】本実施形態においては、既述したDSMを基本とする。装置構成は図3と同様であり、石英の反応容器1内にカーボン、BNあるいは石英等の密閉容器6が設けられており、この密閉容器の中に固体原料4として $\text{GaN}_x\text{Hy}$ ( $x$ 、 $y$ は正の実数)が配置される。 $\text{GaN}_x\text{Hy}$ は、Ga金属をアンモニアガス流通下で高温(1000度以上)で1時間程度加熱処理することで得られる。 $\text{GaN}_x\text{Hy}$ はGaあるいはGaNに比べて、水素Hが結合している分だけ蒸発し易く、成長速度を高めることができる。

【0010】一方、密閉容器6の一面にはポーラスカーボンやポーラス石英、モリブデン等の金属から構成される障壁5が形成されており、障壁5を挟むように支持台3を介して基板2が配置されている。ポーラスカーボンやポーラス石英には、直径が1~50ミクロン程度の通



気孔が多数形成されており、この通気孔を通してアンモニア等の原料ガスが密閉容器6内に流入するとともに、原料4から昇華した $GaNxHy$ が通気孔を通過して基板2に到達する。この障壁5の存在により、原料4に流入するアンモニア等の原料ガスの量が制限され、かつ、原料4である $GaNxHy$ の蒸発量も制限される。原料ガスの流入量は、通気孔の径を制御することで調整できる。

【0011】さらに、反応容器1にはヒータ7が形成されており、基板2及び原料4の $GaNxHy$ を加熱することができる。支持台3をサセアトとし、ヒータ7をRFコイルとして誘導加熱により基板2及び原料4を加熱することも可能である。

【0012】このような構成において、従来においては基板2及び原料4を950度～1150度に加熱し、アンモニア等の原料ガスを供給することで基板2上に $GaN$ 層を形成していたが、既述したように障壁5内で昇華した $GaNxHy$ とアンモニアガスが反応してしまい、障壁5内に $GaN$ を含む固体が形成されて通気孔を塞いでしまう。

【0013】そこで、本実施形態では、 $GaN$ 層を成長させる間に原料ガスを中断し、あるいは原料ガスに含有させてエッチングガスを供給することで障壁5内の固体を除去している。

【0014】図1には本実施形態の製造方法フローチャートが示されており、図2には模式図が示されている。まず、サファイア等の基板2及び $GaNxHy$ 等の原料を所定位置にセットし(S101)、基板2及び原料4を加熱して原料を昇華させるとともに、アンモニア等の原料ガスを供給して $GaN$ 層を成長させる(S102及び図2(a))。次に、所定時間経過したか否かを判定し(S103)、所定時間経過した場合にはアンモニアガスの供給を中断し、エッチングガスを代わりに供給する(S104及び図2(b))。障壁5の中で形成される固体は、一般式 $GaNxHyCz$ で表される化合物であり、原料4の表面で形成される揮発性結晶成長種 $GaNH$ よりも $GaN$ に近く、低い蒸気圧を有する。具体的には、

$GaNH$  (結晶成長種)  $> GaNxHyCz$  (障壁5内で形成される中間物)  $> GaN$  結晶

の順に蒸気圧が高くなり、他のガスとの反応もこの順に高くなる。したがって、エッチングガスを所定時間供給することで、高い蒸気圧を有する $GaN$ 、 $GaNxHyCz$ を蒸発させることができ、障壁5内に形成された固体を除去することが可能となる。なお、このプロセスにより $GaN$ 結晶も多少エッチングされるものの、無視できる程度に小さい。エッチングガスとしては、水素ガスや塩化水素ガスを用いることができる。窒素ガスも蒸発を促進するのでエッチングガスとして機能することができる。

【0015】アンモニアガスの供給を中断し、エッチングガスを供給する時間としては、できるだけ短時間とするのが望ましい。長い間エッチングガスを供給すると、エッチングガスにより本来の $GaN$ 層の成長が阻害されるおそれがあるためである。より正確には、エッチングの効果を得られる最短時間とすることが好適である。もちろん、この時間はエッチングに用いるガスの種類に応じて決定されることになる。

【0016】以上のようにしてエッチングガスを供給して障壁5内の固体を除去した後、再び原料ガスのアンモニアガスを供給し、 $GaN$ を成長させる(S105及び図2(c))。以上の処理を所定回繰り返すことで(S106)、高い成長速度で所望の厚さの $GaN$ 層を得ることができる。

【0017】なお、本実施形態では、原料ガスであるアンモニアガスの供給を中断してエッチングガスを反応容器1内に供給しているが、原料ガスの供給を中断することなく、 $GaN$ の成長中に原料ガスにエッチングガスを含有させて供給することも可能である。

【0018】

【実施例】(1) DSMにより1時間だけ $GaN$ を成長させ、成長と同じ温度でアンモニアガスの供給を中断して水素ガスを5分間供給して再びアンモニアガスを供給して $GaN$ を再成長させた。アンモニアガスの流量は100cc/min、水素ガスの流量も100cc/minであった。この過程を5回繰り返すことにより厚さ約200ミクロンの $GaN$ 層を得ることができた。水素ガスを供給せず、 $GaN$ の成長を連続して5時間行った場合、 $GaN$ 層の厚さは約70ミクロンであった。水素ガスを供給する時間を30秒から20分の間で変化させたところ、約5分が最適であった。供給時間が10分以上では成長層厚が薄くなり、かつ $GaN$ 表面の荒れが観測された。一方、供給時間が1分以下では成長速度の増大が見られなかった。これは、十分なエッチング効果が得られないためと考えられる。

【0019】(2) 上記の実施例と同じ過程で、水素ガスの代わりに水素希釈1%の塩化水素ガスを10cc/minの流量で1分間供給し、合計5回繰り返した。その結果、厚さ約250ミクロンの $GaN$ 層を得ることができた。塩化水素ガスを供給する時間が10秒以下では効果が見られず、5分以上では層厚が著しく減少した。

【0020】(3) DSMの成長中に、水素希釈1%の塩化水素ガスを10cc/minの流量でアンモニアガス100cc/minと混合して供給し、 $GaN$ の成長を行った。途中で成長を中断せずに5時間連続して成長させた結果、厚さ350ミクロンの $GaN$ を得ることができた。

【0021】(4) (1)の実施例と同じ過程で、水素ガスの代わりに1リットル/minの窒素ガスを10分間供給した。この過程を5回繰り返したところ、厚さ1

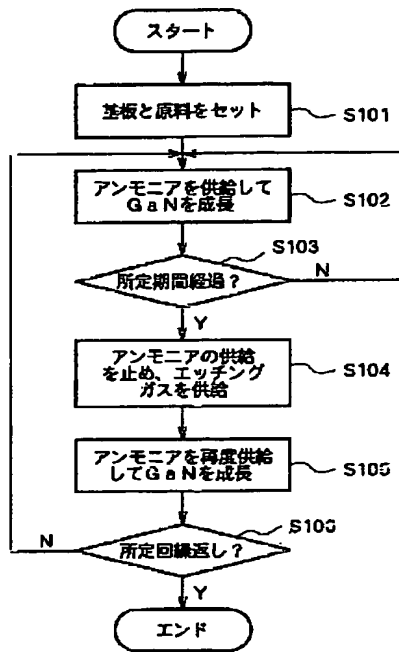


00ミクロンのGa<sub>2</sub>Nを得ることができた。成長中断の時間は10分が最適であった。成長中断の時間が30分以上では成長層厚が減少した。5分以下では効果が観測されなかった。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、成長速度の飽和を防止し、Ga<sub>2</sub>Nの厚膜を確実に得ることができる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態の処理フローチャートである。

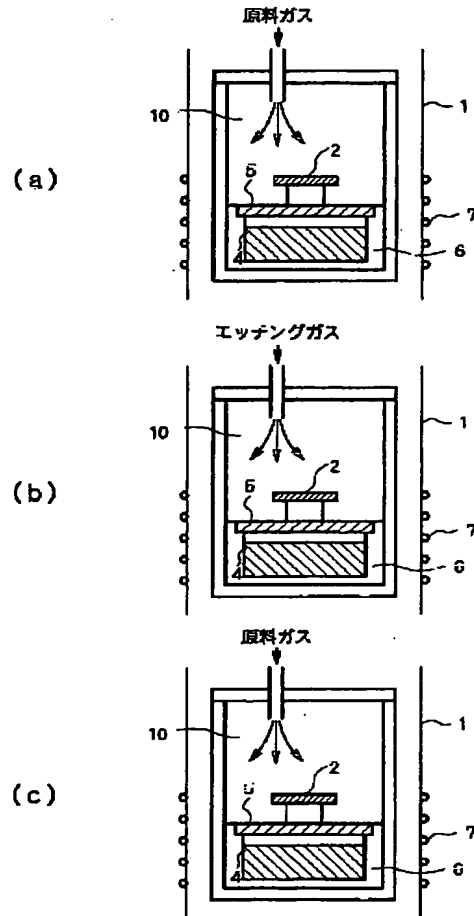
【図2】 実施形態の処理説明図である。

【図3】 装置構成図である。

【符号の説明】

1 反応容器、2 基板、3 支持台、4 原料、5 障壁、6 密閉容器、7 ヒータ。

【図2】





【図3】

